

TERMINAL-MODIFIED OLEFIN RESIN, RESIN MODIFIER, AND RESIN COMPOSITION

Patent number: JP9249717
Publication date: 1997-09-22
Inventor: OISHI HIROSHI; WADA KEIICHIRO; MORIMOTO TOSHIHIRO; SHIMOJO KENICHI
Applicant: NIPPON STEEL CHEMICAL CO; NIPPON STEEL CORP
Classification:
- International: C08L25/18; C08F2/38; C08F8/00; C08F8/32; C08F8/48; C08F10/00; C08F12/00; C08F36/00; C08L69/00; C08L25/00; C08F2/38; C08F8/00; C08F10/00; C08F12/00; C08F36/00; C08L69/00; (IPC1-7): C08F12/00; C08F2/38; C08F8/32; C08F10/00; C08F36/00; C08L25/18; C08L69/00
- european:
Application number: JP19960059364 19960315
Priority number(s): JP19960059364 19960315

Report a data error here

Abstract of JP9249717

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a novel terminal-modified olefin resin which has good compatibility with other resins by using an olefin resin having a specified mol.wt. and an amide bond in its terminal. **SOLUTION:** This resin has at its terminal an amide bond in an amt. of 1 to 5mol per mol of the resin and a number-average mol.wt of 500 to 200000. The resin modifier for thermoplastic resins selected among thermoplastic polyester, polycarbonate, polyester carbonate, polyamide, polyimide and polyamide-imide resins pref. comprises this terminal-modified olefin resin. The resin compsn. pref. comprises the above terminal-modified olefin resin as a resin modifier for thermoplastic resins selected among thermoplastic polyester, polycarbonate, polyester carbonate, polyamide, polyimide and other resins.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-249717

(43) 公開日 平成9年(1997)9月22日

(51) IntCl. ⁸	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 12/00	M J T	7446-4 J	C 0 8 F 12/00	M J T
2/38	MCN		2/38	MCN
8/32	MHN		8/32	MHN
10/00	M J F		10/00	M J F
36/00	MHX		36/00	MHX
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-59364

(22) 出願日 平成8年(1996)3月15日

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区新川二丁目31番1号

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72) 発明者 大石 浩

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(72) 発明者 和田 恵一郎

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社技術開発本部内

(74) 代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 末端変性オレフィン系樹脂、樹脂改質剤及び樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 他の樹脂との混和性に優れた末端変性オレフィン系樹脂を提供し、また、熱可塑性樹脂の好適な改質剤及び末端変性オレフィン系樹脂を含有する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 樹脂1モルあたり、末端にアミド結合を1～5モル有し、数平均分子量が500～200,000である末端変性オレフィン系樹脂、該末端変性オレフィン系樹脂からなる熱可塑性樹脂用改質剤、及び該末端変性オレフィン系樹脂を含有する樹脂組成物。

【効果】 本発明の末端変性オレフィン系樹脂は他の熱可塑性樹脂との混和性が極めて高く、かつ熱安定性が優れている。また、これを配合することにより、オレフィン系樹脂と異種熱可塑性樹脂との組成物のミクロに相分離構造することを回避でき、強度が高く、成型性の良好な樹脂組成物を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂1モルあたり、末端にアミド結合を1～5モル有し、数平均分子量が500～200,000であることを特徴とする末端変性オレフィン系樹脂。

【請求項2】 請求項1に記載の末端変性オレフィン系樹脂からなる、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂からなる群より選ばれた熱可塑性樹脂用の樹脂改質剤。

【請求項3】 請求項1に記載の末端変性オレフィン系樹脂を、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂からなる群より選ばれた熱可塑性樹脂の改質剤として添加してなる樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂からなる群より選ばれた熱可塑性樹脂と、オレフィン系樹脂若しくはポリフェニレンエーテル系樹脂及び改質剤からなる樹脂組成物において、改質剤が請求項1に記載の末端変性オレフィン系樹脂である樹脂組成物。

【請求項5】 オレフィン系樹脂がスチレン系樹脂である請求項1に記載の末端変性オレフィン系樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は他のポリマーとの混和性に優れた新規な末端変性オレフィン系樹脂、該オレフィン系樹脂よりなる樹脂改質剤、及び該オレフィン系樹脂を使用した樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、各種熱可塑性樹脂を改質するために、当該熱可塑性樹脂と異なる性質の樹脂を配合してポリマーアロイと呼ばれる樹脂組成物を製造することは公知である。オレフィン系樹脂もポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等とアロイ化し、耐熱性や耐薬品性、耐衝撃性などを向上させたり、光学的等方性を付与させることなどが試みられてきた。しかしながら、オレフィン系樹脂とこれらの樹脂は本質的に非相溶であり、混和性の悪さに起因する相分離により改質効果が不十分である。

【0003】このような欠点を解決する従来法としては、オレフィン系樹脂に酸無水物基、アミド基、エポキシ基などの官能基を導入して、オレフィン系樹脂と当該樹脂との相溶性を増大することが試みられた。例えば、WO89/8120には、末端のみに酸無水物を有するオレフィン系樹脂とポリアミドとの樹脂組成物が開示されている。しかし、末端に酸無水物を有するオレフィン系樹脂は末端にアミノ基を有するポリアミドとは非常に

よい混和性を示すものの、ポリカーボネートや末端アミノ基の割合が少ないポリアミドには混和性が不十分で、改質効果は十分でなかった。

【0004】また、真鍋健二ら「高分子」第40巻 676～679頁 1991、特開昭63-75058号公報などには、無水マレイン酸と共重合することにより、側鎖に酸無水物基を導入したスチレン系樹脂とポリカーボネートとの組成物が開示されているが、これらも混和性が不十分で改質効果が十分ではなかった。

10 【0005】さらに、アミノ基を導入したオレフィン系樹脂としては特開平5-9354号公報にスチレン系樹脂、カルボキシ基を導入したオレフィン系樹脂としては特開平4-213307号公報に、エポキシ基を導入したオレフィン系樹脂としては特開平5-271422号公報にそれぞれ開示され、これらはポリカーボネートやナイロンなどの改質剤として使用可能であることが示されている。しかし、これらも混和性が不十分で、所望の特性は得にくかった。

【0006】

20 【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、他の樹脂との混和性に優れた新規なオレフィン系樹脂を提供することにある。また、本発明の他の目的は、他の樹脂、とりわけ熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂からなる群より選ばれた熱可塑性樹脂の好適な改質剤を提供することにある。さらに、これらの樹脂によって改質された新規なオレフィン系樹脂組成物を提供することにある。さらにまた、オレフィン系樹脂とこれらの樹脂との組成物の好適な改質剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、樹脂1モルあたり、末端にアミド結合を1～5モル有し、数平均分子量が500～200,000であることを特徴とする末端変性オレフィン系樹脂である。

【0008】また、本発明は、上記末端変性オレフィン系樹脂からなる、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂及びポリアミドイミド樹脂からなる群より選ばれた熱可塑性樹脂用の樹脂改質剤である。

【0009】さらに、本発明は、上記末端変性オレフィン系樹脂を、上記熱可塑性樹脂の改質剤として添加してなる樹脂組成物である。

【0010】さらにまた、本発明は、上記熱可塑性樹脂と、オレフィン系樹脂若しくはポリフェニレンエーテル系樹脂及び上記末端変性オレフィン系樹脂からなる樹脂組成物である。

【0011】

50 【発明の実施態様】以下、本発明について詳細に説明す

る。本発明の末端変性オレフィン系樹脂（以下、本樹脂ということがある）は、下記式（1）で示すことができる。そして、式（1）において、POで表されるポリオレフィン、下記（I）～（III）の単位を繰り返し単位とする重合体、又はこれらの単位の1又は2以上を主とする共重合体である。なお、主とするとは50%以上を意味する。

【0012】

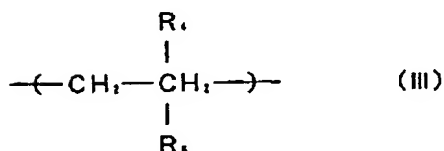
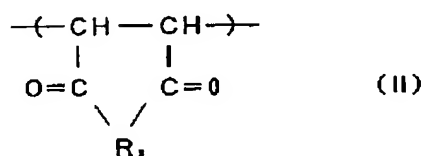
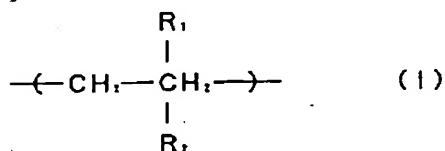
【化1】



【0013】（式中、POはポリオレフィンを、Aはアミド結合有する末端基を示し、nは末端基の数を示す。）

【0014】

【化2】



【0015】式中、 R_1 、 R_2 と R_3 は水素又は炭素数1～12のアルキル基を、 R_3 は硫黄、酸素又は NR' （ R' は炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～6のアルキル基若しくはハロゲンで置換されていてもよいフェニル基を表す）を、 R_3 は炭素数1～6のアルキル基若しくはハロゲンで置換されていてもよいフェニル基を表す。

【0016】上記の繰り返し単位（I）の例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の α オレフィンを付加重合したときに現れる繰り返し単位、アクリル酸、メチルアクリル酸、エチルアクリル酸等のアクリル酸の低級アルキルエステル、塩化ビニル、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマーを付加重合したときに現れる繰り返し単位が挙げられる。また、上記の繰り返し単位（I）の内 R_1 、 R_2 のいずれも水素以外の例としては、イソブテン体、メタクリル酸、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸の低級

アルキルエステル等のモノマーを付加重合したときに現れる繰り返し単位が挙げられる。さらに、上記の繰り返し単位（II）の例としては、N-フェニルマレイミドなどのイミド系ビニル化合物、無水マレイン酸等のモノマーを付加重合したときに現れる繰り返し単位が挙げられる。

【0017】また、上記の繰り返し単位（III）の例としては、スチレン、o-、m-、p-メチルスチレン、o-、m-、p-エチルスチレン、p-テトラブチルスチレン等のアルキル化スチレン、モノクロロスチレン等のハロゲン化スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-2, 4, 5-トリブロモスチレン等のモノマーを付加重合したときに現れる繰り返し単位が挙げられる。

【0018】式（1）においてPOで表される好適なポリオレフィンとしては、スチレン系樹脂、例えばポリスチレンや、スチレンとアクリロニトリル、アクリル酸エステル等とのスチレン共重合体が挙げられる。なお、POで表されるポリオレフィンは鎖状であればよく、分岐していても差し支えないが、平均末端が1分子あたり3

20

以下が好ましい。【0019】また、ポリオレフィンは、その主鎖中に-C=C-単位を50重量%まで有していてもよい。主鎖中の-C=C-単位が50重量%を超えると、耐熱性が低下して高温下で変色、ゲル化が起こるので好ましくない。主鎖中の-C=C-単位は、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらにより好ましくは5重量%以下であることが変色、ゲル化防止の面から望ましい。

【0020】本樹脂は、末端にアミド結合を有するオレフィン系樹脂であることを要する。そして、アミド結合はオレフィン系樹脂1モルあたり1～5モルであり、かつ、そのアミド結合は末端に導入されていなければならない。オレフィン系樹脂に極性の高いアミド結合を導入することにより、アミド結合部と他のポリマーの結合部とが水素結合したり、あるいは交換反応を励起して、他のポリマーとの混和性を増大する。

【0021】アミド結合の導入量は、公知の測定法で定量化された単位質量あたりのアミド結合量（モル）と公知の方法で測定したオレフィン系樹脂の数平均分子量の積で表すことができる。アミド結合量の定量法を具体的に示せば、IRの1720 cm^{-1} 近傍のスペクトル又はNMRの10 ppm近傍のスペクトルとオレフィン系樹脂構造由来の既知のスペクトルとの比から計算する方法、実施例に示すように製造過程でカルボン酸の酸価やアミノ基のアルカリ価の変化量から逆算してアミド化した割合を求める方法等がある。本樹脂の分子量は、ゲル浸透液クロマトグラフ（GPC）によるスチレン換算分子量の測定が可能な樹脂は、スチレン換算した数平均分子量であり、これが不可能な樹脂は浸透圧法により測定した数平均分子量、双方が不可能な場合は粘度法により

30

40

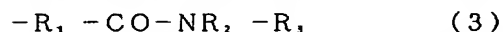
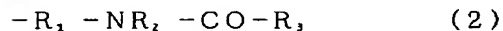
50

求めた分子量とする。

【0022】このようにして測定されたアミド結合の導入量は、本樹脂1モルあたり1～5モルであることを要する。アミド結合が5モルを超えると、アミド結合部がポリアミド成分として寄与し、マイクロ相分離構造を形成する。マイクロ相分離構造を形成すると、導入したアミド結合部間で水素結合を起こしたり、オレフィン部がアミド結合部を覆ったりして、異種ポリマーとの混和性を十分に改善できない場合がある。

【0023】そして、このアミド結合の導入位置は末端でなければならないが、前記ポリオレフィンの片末端でも両末端でもあるいは全末端でもよい。末端に導入することにより、非相溶なポリマーと混合した際、オレフィン相界面にアミド結合が局在する確率が高くなり、混和性が著しく改善される。さらに、反応性の増加という見地からは、両末端であることが好ましい。

【0024】本樹脂を示す式(1)においてAで表されるアミド結合を有する末端基は、 $-NRCO-$ (Rは水素又はアルキル基)で表されるアミド結合を有するものであればよいが、下記式(2)又は(3)の化学式を満足するアミド結合を有するものが好ましく、ラクタム開環、アミノ酸の縮合、アミン化合物とカルボン酸化合物又はそのハライド化合物の縮合のいずれから生成されるアミド結合であってもよい。他の樹脂との混和性、反応性を向上する観点から、好ましくは脂肪族アミノ残基と、芳香族カルボン酸残基又は脂肪族カルボン酸残基からなるアミド結合が好ましい。特に、脂肪族アミノ基は芳香族アミノ基に比較して塩基度が大きいのでアミド結合部の極性が大きくなり、混和性・反応性を向上できる。



式(2)及び式(3)において、 R_1 は炭素数25以下の2価の有機基を表し、 R_2 及びRはそれぞれ水素又は炭素数25以下の1価の有機基を表す。また、式

(1)においてAで表される末端基は、上記アミド結合を2～5有してもよい。

【0025】本発明の末端変性ポリオレフィン系樹脂の分子量は、数平均分子量で500～200,000である。数平均分子量が500未満であれば、熱的に不安定になって成形時に発泡したり、オレフィン系樹脂としての機能が不足して樹脂改質効果や樹脂組成物としての混和効果が不十分となる。したがって、好ましくは1,000以上であり、より好ましくは3,000以上である。また、数平均分子量が200,000を超えると、末端のアミド結合による混和性向上効果が小さくなって樹脂改質剤や樹脂組成物の改質剤として不適である。したがって、好ましくは100,000以下、より好ましくは80,000以下である。

【0026】本樹脂の製造法を例示すると、末端にアミ

ド結合の構成要素となる官能基を導入したポリオレフィン系樹脂 $PO-X$ (Xは官能基)を製造し、導入官能基Xとアミド結合する低分子化合物を公知のアミド化反応させる方法がある。末端に導入する官能基Xを例示すれば、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基等が挙げられる。また、これらの官能基の導入法としては、当該官能基を有するラジカル重合開始剤や連鎖移動剤を使用してラジカル重合する方法や、植田健二「高分子学会予稿集」第36巻、262頁(1987)や特開平4-11605号公報に開示されているように、公知のイオン重合によりオレフィン系モノマーを重合し、リビング末端を適切に処理して導入する方法がある。ポリオレフィン系樹脂($PO-X$)をアミド化する低分子化合物は、予め導入した官能基によって決定され、官能基Xがアミノ基の場合はモノカルボン酸化合物又はそのハライド化合物等、官能基Xがカルボキシル基、酸無水物基の場合はモノアミノ化合物等が挙げられる。

【0027】末端基がアミド基を2以上有するオレフィン系樹脂の製造方法としては、オレフィン系樹脂($PO-X$)と大量のジカルボン酸若しくはそのジハライド化合物、ジアミン化合物、アミノ酸化合物とを反応させ、当該化合物の一方の官能基をアミド化した後、もう一方を1個の官能基を有する化合物でアミド化する方法がある。また、別法としては、上記の官能基を有するラジカル重合開始剤や連鎖移動剤を予め低分子化合物とをアミド化し、これらを用いてラジカル重合する方法などもある。

【0028】なお、本樹脂の製造方法は、上記した方法に限定されるものではなく、数平均分子量が500～200,000であり、樹脂1モルあたり末端にアミド結合を1～5モル有する末端変性オレフィン系樹脂であれば、いかなる製造方法により製造されたものでもよい。また、本樹脂のアミド結合の導入量は、単位質量あたりのアミド結合数とオレフィン系樹脂の分子量の積で表わされるものであり、あくまでも平均値である。したがって、製造方法によっては副成ポリマーとしてアミド結合をもたないオレフィン系樹脂も含有される場合があるが、アミド結合の平均値が所定の範囲内にあれば、アミド結合をもたない副成ポリマーがあってもよい。

【0029】本発明の末端変性ポリオレフィン系樹脂は末端にアミド結合を適当数有するので、アミド結合と親和性や反応性を有する熱可塑性樹脂の改質剤として使用することができる。改質対象となる熱可塑性樹脂を具体的に例示すると、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート等のポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、6ナイロン、6,6ナイロン、11ナイロン、12ナイロン、6,10ナイロン、6,12ナイロン、4,6ナイロン、12,12ナイロン、6T6,6ナイロン(Tはテレフタル酸を示す)、6T6Iナイロ

ン（Iはイソフタル酸を示す）、6T6、6、6、12
ナイロン等のポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリア
ミドイミド樹脂等の熱可塑性樹脂及びこれらの混合物が
挙げられるが、本樹脂の改質対象熱可塑性樹脂はこれら
に限定されるものではなく、アミド結合との親和性や反
応性を有するものであればよい。

【0030】これらの熱可塑性樹脂を改質するため本樹
脂を添加する場合、当該熱可塑性樹脂に対する割合は、
改質する物性に依りて選択すればよく、当該熱可塑性樹
脂の基本物性を保持するため、熱可塑性樹脂100重量
部あたり100重量部以下、好ましくは50重量部以
下、より好ましくは30重量部以下、さらに好ましくは
20重量部以下である。

【0031】また、これらの熱可塑性樹脂を本発明の末
端変性ポリオレフィン系樹脂に添加して本樹脂を改質す
ることもでき、この場合の添加割合は、改質する物性に
依りて決定すればよく、本樹脂の基本特性を保持するた
めに、本樹脂100重量部あたり熱可塑性樹脂を100
重量部以下、好ましくは20重量部以下、より好ましく
は10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下であ
る。

【0032】さらに、本発明の末端変性ポリオレフィン
系樹脂は、末端のアミド結合と親和性や反応性のある熱
可塑性樹脂と本樹脂の主鎖のオレフィン部と相溶性のある
オレフィン系樹脂との樹脂組成物の混和を促進する改
質剤として使用することが可能である。

【0033】当該樹脂組成物を構成するポリマーを例示
すると、末端のアミド結合と親和性や反応性のあるポリ
マーとしては上記の熱可塑性樹脂が挙げられる。また、
主鎖のオレフィン部と相溶性のあるオレフィン系樹脂と
しては、 α -オレフィンやスチレン系モノマーの単独重
合体、2種類以上の α -オレフィンやスチレン系モノマー
の共重合体、 α -オレフィンやスチレン系モノマーを主成
分にした他のジエンモノマー、極性ビニルモノマーを共
重成分とする共重合体、ジエン系モノマーの単独重合
体及びこれに水素添加したもの、ジエンモノマーとスチ
レン系モノマーの共重合体及び水素添加したものが挙げ
られ、ポリフェニレンエーテル系樹脂としてポリ（ジアル
キルフェニレン）エーテル等が挙げられる。

【0034】より具体的には、 α -オレフィンモノマー
としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペン
テン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-
オクテン、1-デセン、1-ドデセン等、スチレン系
モノマーとしてはスチレン、o-、m-、p-メチルス
チレン、o-、m-、p-エチルスチレン、p-テトラ
ブチルスチレン等のアルキル化スチレン、モノクロロス
チレン等のハロゲン化スチレン等が挙げられる。ジエン
モノマーとしては、1、4-ヘキサジエン、ジシクロペ
ンタジエン、2、5-ノルボルナジエン、5-エチリデ
ン-2-ノルボルネン等の非共役ジエン、ブタジエン、

イソブレン、ビベリレン等の共役ジエン、極性ビニルモ
ノマーとしては、アクリル酸、メチルアクリル酸、エチ
ルアクリル酸等のアクリル酸の低級アルキルエステル、
メタクリル酸、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸の
低級アルキルエステル、n-フェニルマレイミド等のイ
ミド系ビニル化合物、アクリロニトリル、無水マレイン
酸、塩化ビニル等が挙げられる。

【0035】 α -オレフィンの単独重合体としては、ポリ
エチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテ
ン、ポリヘキセン、ポリオクテニレン等が挙げられ、 α -
オレフィンの共重合体としては、エチレン-プロピレ
ン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ブ
ロピレン-1、6-ヘキサジエン共重合体、エチレン-ブ
ロピレン-5-エチリデン-2-ノボルネン共重合体、
エチレン-アクリル酸共重合体の金属中和物、エチレン
-メタクリル酸-メタクリル酸イソブチル共重合体の金
属中和物等が挙げられる。

【0036】スチレン系モノマーの単独重合体として
は、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン、ポリモノク
ロロスチレンなどのハロゲン化ポリスチレン等が挙げら
れ、スチレン系モノマーの共重合体としては、スチレン
-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合
体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン
-アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。

【0037】ジエン系モノマーの単独重合体としては、
ポリブタジエンをあげることができる。また、共重合体
としては、ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-
ブタジエン-アクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）
、ブタジエン-スチレン共重合体水素添加物、1、
2-ブタジエン重合体水素添加物、1、4-ブタジエン
重合体水素添加物、1、2-ブタジエン-1、4-ブタ
ジエン共重合体水素添加物、メチルメタクリルレート-
ブタジエン-スチレン共重合体（MB樹脂）、エチレ
ン-ブタジエン共重合体等が挙げられる。水素添加物の
場合、不飽和度は20重量%以下が好ましい。より好ま
しくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下
である。水素添加が不十分で不飽和度が高いと、熱的に
不安定で加工時に変色やゲル化を起こす。

【0038】また、ポリフェニレンエーテルを例示すれ
ば、ポリ（2、6-ジメチル-1、4-フェニレン）エ
ーテル、ポリ（2-メチル-6-エチル-フェニレン）
エーテル、ポリ（2、6-ジエチル-1、4-フェニレ
ン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-nプロピル-
1、4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-エチル-6-
イソブレン-1、4-フェニレン）エーテル、ポリ（2-
メチル-6-クロル-1、4-フェニレン）エーテ
ル、ポリ（2-メチル-6-クロルエチル-1、4-フ
ェニレン）エーテル等の単独重合体及びそれらの繰り返
し単位からなる共重合体が挙げられる。

【0039】本樹脂の改質剤としての適用は、上記に例

示したポリマーの組成物に限定されるものではなく、本樹脂のオレフィン部と相溶性があるポリマーと本樹脂のアミド結合部に親和性や反応性のあるポリマーとの樹脂組成物であればよい。

【0040】本樹脂を樹脂組成物の混和促進用改質剤として使用する場合は、物性改質目標に応じて決定され、特に制約するものでないが、好ましくはオレフィン系樹脂又はオレフィン系樹脂と相溶な成分の15重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。添加量が15重量%を超え

ると、本樹脂の物性が強く反映され、組成物としての複合物性が出にくい。

【0041】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明をさらに詳細に説明する。実施例及び製造例において、ポリマーの数平均分子量(Mn)は、単分散ポリスチレンで校正したゲル浸透液クロマトグラフ(GPC)で測定した。ドライブレンドした樹脂はラボブラストミル(東洋精機株式会社製)2軸押出機にて熔融混練した。また、引っ張り試験片、Izod試験片はASTM-D-638、ASTM-D-256(ノッチ付き)に基づき成形し、23℃で24時間デシケーターに静置した後、引っ張り伸びとIzod衝撃強度を測定した。また、実施例及び比較例において、樹脂1モルあたり1モルのアミド結合を有する場合、1当量アミドという。同様に、カルボキシ基等についても当量で表す。

【0042】製造例1~2

重合開始剤として4,4'-アゾビスシアノバレリクアシッド(ACVA)を使用してスチレンモノマーをラジカル重合し、末端にカルボン酸を有するポリスチレン(PS-COOH)を製造した。このPS-COOHをテトラヒドロフランに溶解し、水酸化ナトリウム水溶液による中和滴定によって末端のカルボン酸当量を算出した結果、製造例1はMnが5,000、COOH当量が2.01であり、製造例2はMnが20,000、カルボン酸当量が2.00であった。

【0043】製造例3~4

スチレンモノマーとメタクリル酸メチルの混合物、スチレンモノマーとアクリロニトリルの混合物をそれぞれ製造例1~2と同様に、ACVAを開始剤にしてラジカル重合し、末端にカルボン酸を導入したスチレン共重合体(MS-COOH、AS-COOH)を製造した。共重合組成は熱分解ガスクロマトグラフにより算出した結果、製造例3(MS-COOH)はMnが20,000、カルボン酸当量が1.98、M/Sが6/94であり、製造例4は(AS-COOH)はMnが20,000、カルボン酸当量が1.88、AN/Sが27/73であった。

【0044】製造例5~6

特開平5-9354号公報の実施例に従い、スチレンモ

ノマーとメタクリル酸メチル混合物、スチレンモノマーとアクリロニトリル混合物をそれぞれ重合開始剤にアゾビスイソブチロニトリル、連鎖移動剤に2-アミノエタンチオールを使用してラジカル重合し、末端アミノMS(MS-NH₂)と末端アミノAS(AS-NH₂)を得た。これらのアミノ当量を塩酸水溶液による中和滴定により算出した結果、製造例5(MS-NH₂)はMnが4,600、アミノ当量が1.01、M/Sが6/94であり、製造例6(AS-NH₂)はMnが12,000、アミノ当量が0.99、A/Sが27/73であった。

【0045】製造例7

製造例5で重合したMS-NH₂を1,2-ジクロロエタンに溶解し、10倍当量の無水ピロメリット酸を添加して3時間攪拌した。攪拌後、製造例1と同様に処理してポリマーを回収、乾燥した。中和滴定した結果、酸当量は約2.00であり、末端に酸無水物を導入したMS樹脂を製造できた。

【0046】製造例8

製造例3のMS-COOHを1,2-ジクロロエタンに溶解し、10倍当量の1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル(リカレジンBEO-180-E)を添加して5時間攪拌した。攪拌後、製造例1と同様に処理してポリマーを回収、乾燥した。乾燥ポリマーの吸収スペクトルをFT-IRで測定した結果、1250cm⁻¹での吸収が認められ、エポキシ末端MSを合成できた。

【0047】製造例9

製造例5のMS-NH₂100重量部とアジピン酸ジクロライド17.9重量部を四塩化炭素177重量部に溶解した。ヘキサメチレンジアミン11.5重量部を4規定水酸化ナトリウム水溶液109重量部に溶解し、5000rpmで攪拌しながら上記の四塩炭素溶液を添加した。反応液から析出したポリマーを濾別した後、メタノールで反応液をよく洗浄し、乾燥して、収率98%でポリマーを得た。乾燥後のポリマーをシクロヘキサンで24時間ソックスレー抽出して未反応のMS-NH₂を除外した結果、未反応分は4%であり、MS-ポリアミドのブロック共重合体が重合できた。MS成分とポリアミド成分との重量比から、本ブロック共重合体のアミド当量は7.5であった。

【0048】製造例10

両末端に水酸基を有する水素添加ポリブタジエン(日本曹達株式会社製、NISSO-PBGI-3000、Mn1,500)をCu(MnO₄)・8H₂Oで還元して、末端カルボン酸水素添加ポリブタジエンを得た。生成物を水酸化カリウムアルコール液で中和滴定した結果、酸当量は1.97であった。

【0049】実施例1~2

製造例1、2で製造したPS-COOHをそれぞれ1,2-ジクロロエタンに溶解し、カルボン酸に対して5倍

当量のトリフェニルホスフィン、ヘキサクロロエタン、トリエチルアミン、10倍当量のヘキサメチレンジアミンを添加し、室温で3時間撹拌した。ついで、未反応のヘキサメチレンジアミンを除去するために反応液に酢酸水溶液を添加して酸性にした。酸性反応液から水層を除去した後、反応液に水酸化カリウム水溶液を添加して中和した。中和反応液から水層を除去した後、メタノールを添加してポリマーを回収した。回収後、0.1気圧、80℃で24時間乾燥した。乾燥後のポリマーを酢酸水溶液で中和滴定した結果、アルカリ当量はいずれも約2.0であり、PS-COOHのカルボン酸とヘキサメチレンジアミンの一方のアミノ基との間のアミド化反応が進行し、末端のカルボン酸がアミノ基に変性したことが確認された。さらに、この末端アミノポリスチレンをそれぞれ1,2-ジクロロエタンに溶解し、当量の塩化ベンゾイルを添加して3時間撹拌した。ついで、多量のメタノールを添加し、ポリマーを回収、乾燥した。乾燥後の中和滴定によりアルカリ当量を測定した結果、アルカリ当量はほぼ0であった。本結果より、末端のアミノ基/塩化ベンゾイル間のアミド化が確認され、末端にアミド結合を4当量有するポリスチレンが製造できた。

【0050】実施例3~4

実施例1、2と同様に処理して製造例3、4のMS-COOH及びAS-COOHを使用して4当量アミドMS及び4当量アミドASを製造した。同様に中和滴定した結果、アミノ末端MS及びアミノ末端ASのアルカリ当量はそれぞれ2.0と1.98、アミドMSとアミドASのアルカリ当量はほぼ0であり、4当量アミドMS、4当量アミドASが製造できた。

【0051】実施例5~6

製造例5、6のMS-NH₂及びAS-NH₂を1,2-ジクロロエタンに溶解し、アミノ基と当モルの塩化ベンゾイルと少量のトリエチルアミンを添加して3時間撹拌した。ついで、中性になるまで反応液を水洗し、実施例1と同様に処理してポリマーを回収、乾燥した。乾燥後のポリマーを中和滴定した結果、アルカリ当量はほぼ0であり、1当量アミドMS及び1当量アミドASを製造できた。

【0052】実施例7

製造例10で製造したPBH-COOHをトリクロロメタンに溶解し、実施例1と同様に処理して4当量アミドPBH-COOHを製造した。中和滴定した結果、アミノPBHのアルカリ当量は2.02、アミドPBHのアルカリ当量はほぼ0で4当量アミドPBHが製造できた。

【0053】実施例8~13

実施例1~6のアミドPS、アミドMS、アミドASをそれぞれ150重量部とポリカーボネート樹脂（帝人化成株式会社製、バンライトAD5503）850重量部とをドライブレンドし、260℃、40rpmの条件で

混練し、ペレット化した。当該ペレットをMini-Max成形機（CSI社製、CS-183MMX）で280℃で3分間混練し、10×30×1.2mmの光学試験片を作成して光線透過率、クロスニコルの偏光板下で複屈折のゆらぎを目視観察した結果、いずれの光学試験片にもゆらぎはなく、均一であった。また、25t射出成形機（名機製作所株式会社製、ダイナメルターM25AII）を使用して、当該ペレットから86mmφ光ディスク（グループスタンバ使用：1.6μm間隔、110nm深さ、0.4μm幅）を成形した（バレル温度：340℃、金型温度：100℃）。成形ディスクの最外周部のグループ形状を原子間力顕微鏡（東洋テクニカ株式会社製、AFM）で測定した結果、いずれも100nm以上の深さであった。

【0054】比較例1

ポリカーボネート樹脂（帝人化成株式会社製、バンライトAD5503）を使用して実施例1と同一条件で86mmφ光ディスクを成形し、最外周部のグループ深さを測定したところ、40nmしかなかった。

【0055】比較例2~6

製造例3、5、7、8、9でそれぞれ製造したMS-COOH、MS-NH₂、末端酸無水物MS、末端エポキシMS、MS-ポリアミドブロック共重合体とポリカーボネート樹脂（帝人化成株式会社製、バンライトAD5503）とを実施例1と同一条件で熔融混練した後（MS/PC=15/85）、光学試験片の複屈折のゆらぎを目視評価した。この結果、いずれの試験片にも分子配向むらに起因する複屈折のゆらぎが観察され、不均一構造を形成していた。

【0056】実施例14~15

6ナイロン（宇部興産株式会社製、1013B）に実施例3と5のアミドPSをそれぞれ25重量%添加し、240℃、40rpmで熔融混練してペレットを製造した。当該ペレットを使用して50×50×10mmの試験片を成形してASTM-D-570に準拠して24時間吸水率を測定した結果、実施例14では、0.75%、実施例15では0.76%であった。さらに、当該ペレットをコーヒーマルで粉碎し、1,4ジオキサンで24時間ソックスレー抽出し、抽出されたポリマーの重量を測定した結果、実施例14では3.2重量%、実施例15では5.3重量%であった。

【0057】比較例7

6ナイロン（宇部興産株式会社製、1013B）の試験片（実施例14と同一）を成形し、吸水率を測定した。吸水率は1%であった。

【0058】比較例8

製造例7の末端酸無水物MSと6ナイロン（宇部興産株式会社製、1013B）とを、実施例14と同一条件（MS/ナイロン=25/75）で熔融混練した後に1,4-ジオキサンでソックスレー抽出した。抽出され

たポリマー量は20重量%であり、実施例14、15と比較して多く、耐溶剤性が劣っていた。

【0059】実施例16

実施例7で製造したアミドPBHと6ナイロン（宇部興産株式会社製、1013B）とを、実施例14と同一条件で熔融混練してベレット化した（PBH/ナイロン=5/5）。このベレットで引っ張り試験片を成形し、引っ張り伸びを測定した結果、引っ張り伸びは75%であった。なお、この6ナイロンの引っ張り伸びは10%であった。

【0060】実施例17

ABS樹脂原粉（宇部興産製）に実施例4のアミドASを5重量%ドライブレンドした（混和剤入りABS樹脂原粉）。この混和剤入りABS樹脂原粉と6ナイロン（宇部興産株式会社製、1013B）とを5/5で240℃、40rpmで熔融混練してベレットを製造した。このベレットを使用してIzod試験片を成形し、衝撃値を測定した結果、Izod衝撃値は40Kq/cm/cmであった。

【0061】比較例9

ABS樹脂原粉（宇部興産製）と6ナイロン（宇部興産株式会社製、1013B）とを5/5で実施例17と同一条件で混練した後Izod試験片を成形し、衝撃値を測定した結果、Izod衝撃値は5Kq/cm/cmであった。

【0062】実施例18

ポリフェニレンエーテル（三菱エンブラ株式会社製、YPX100f）とSBS（日本合成ゴム株式会社製、TR-2000）と実施例2のアミドPSとを4:1:0.25の割合で300℃、60rpmで熔融混練し、ベレット化した。このベレットと6ナイロン（宇部興産株式会社製、1013B）とを5/5で280℃、60rpmで熔融混練し、ベレット化した。このベレットを使用してIzod試験片を成形し、Izod衝撃値を測定した結果、Izod衝撃値は60Kq/cm/cmであった。

【0063】比較例10

ポリフェニレンエーテル（三菱エンブラ株式会社製、YPX100f）とSBS（日本合成ゴム株式会社製、TR-2000）とを4:1の割合で実施例18と同一条件で熔融混練し、ベレット化した。このベレットと6ナイロン（宇部興産株式会社製、1013B）とを5/5で280℃、60rpmで熔融混練し、ベレット化した。このベレットでIzod試験片を成形し、Izod衝撃値を測定した結果、Izod衝撃値は8Kq/cm/cmであった。

【0064】実施例19

水素添加したスチレン-ブタジエンブロックポリマー（Mn=50,000、S/B=32/68）と水素添加したスチレン-ブタジエンブロックポリマー（Mn=50,000、S/B=18/82）と実施例7で製造したアミドPBHと6ナイロン（宇部興産株式会社製、

1013B）とを18.3:3.7:0.5:77.5の割合でドライブレンドし、280℃、60rpmで熔融混練してベレット化した。このベレットを使用してIzod試験片を成形し、Izod衝撃値を測定した結果、Izod衝撃値は85Kq/cm/cmであった。

【0065】比較例11

水素添加したスチレン-ブタジエンブロックポリマー（Mn=50,000、S/B=32/68）と水素添加したスチレン-ブタジエンブロックポリマー（Mn=50,000、S/B=18/82）と6ナイロン（宇部興産株式会社製、1013B）とを18.3:3.7:77.5の割合でドライブレンドし、280℃、60rpmで熔融混練してベレット化した。このベレットを使用してIzod試験片を成形し、Izod衝撃値を測定した結果、Izod衝撃値は15Kq/cm/cmであった。

【0066】

【発明の効果】本発明は、ポリオレフィン1モルに対しアミド結合を1~5モル末端に有し、数平均分子量が500~200,000の末端変性オレフィン系樹脂であり、かかる特徴を付与することにより、次のような効果を奏するものである。

(1) 極性結合であるアミド結合を有することにより、他の熱可塑性樹脂との混和性が著しく改善される。

(2) アミド結合の導入量を特定し、かつ末端に導入することにより、アミド結合部とオレフィン系樹脂部とがミクロに相分離構造することを回避し、効率的にオレフィン系樹脂相の界面にアミド結合を偏在させることができる。

(3) 本樹脂を当該範囲の分子量に限定することにより、熱安定性を確保し、かつ末端のアミド結合を他の熱可塑性樹脂に十分作用させることができる。

(4) 上記1~3により、本樹脂は従来のオレフィン系樹脂に比較して他の熱可塑性樹脂との相溶性に優れ、樹脂改質剤や樹脂組成物の混和促進用改質剤として好適に使用することができる。

したがって、本樹脂は、アミド結合部と親和性・相溶性のある他の熱可塑性樹脂に添加して当該樹脂を改質したり、あるいはこれらの熱可塑性樹脂を少量添加してオレフィン系樹脂の改質を図ることが可能である。また、オレフィン部と相溶な熱可塑性樹脂とアミド結合部と親和性・相溶性のある熱可塑性樹脂との樹脂組成物の改質剤として好適に使用できる。さらに、本樹脂のアミド結合部の親和性・反応性を利用してイオン交換能や導電機能を有する低分子化合物と複合化してオレフィン系樹脂の機能を向上することも可能である。さらにまた、このようにして機能付与したオレフィン系樹脂を本樹脂のオレフィン部と相溶性のある熱可塑性樹脂に添加して当該樹脂の機能を向上することも可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/18	L E C		C 0 8 L 25/18	L E C
69/00	L P P		69/00	L P P

(72)発明者 森本 敏弘	(72)発明者 下条 憲一
神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日	神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日
本製鐵株式会社技術開発本部内	本製鐵株式会社技術開発本部内